

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-228545

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
E 0 4 C 1/42			E 0 4 C 1/42	A
E 0 4 F 13/14	1 0 4	8913-2E	E 0 4 F 13/14	1 0 4
// B 0 5 D 3/10			B 0 5 D 3/10	F

審査請求 未請求 請求項の数10 書面 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-282810

(22)出願日 平成8年(1996)9月18日

(31)優先権主張番号 特願平7-354649

(32)優先日 平7(1995)12月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 早川 信

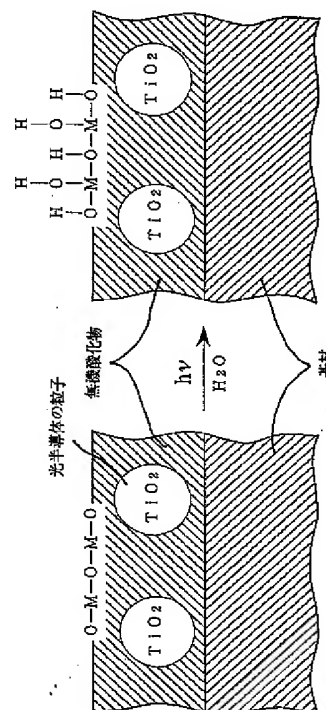
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54)【発明の名称】 ガラスブロック、及びその清浄化方法

(57)【要約】

【課題】 降雨により自己清浄化（セルフクリーニング）され、或いは散水や水濯ぎや水拭き程度で清掃可能になるガラスブロックの提供。

【解決手段】 光触媒粒子を含有する表面層を備えたガラスブロック。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスブロック基材の表面に、光触媒粒子を含有する表面層を備え、前記光触媒の光励起に応じて、前記層の表面は親水性を呈し、以てガラスブロックの前記層が降雨にさらされた時に付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流されるのを可能にするセルフクリーニング性ガラスブロック。

【請求項2】 ガラスブロック基材の表面に、光触媒粒子を含有する表面層を備え、前記光触媒の光励起に応じて、前記層の表面は親水性を呈し、以てガラスブロックの前記層表面を水で洗浄するのが容易になる易清掃性ガラスブロック。

【請求項3】 前記表面層には、さらにシリカが含有されていることを特徴とする請求項1、2に記載のガラスブロック。

【請求項4】 前記表面層には、さらに固体酸が含有されていることを特徴とする請求項1、2に記載のガラスブロック。

【請求項5】 前記表面層には、さらにシリコンが含有されていることを特徴とする請求項1、2に記載のガラスブロック。

【請求項6】 前記表面層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して10°以下の親水性を呈することを特徴とする請求項1～5に記載のガラスブロック。

【請求項7】 前記表面層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して5°以下の親水性を呈することを特徴とする請求項1～5に記載のガラスブロック。

【請求項8】 前記表面層の表面に、さらに親水化可能な保護層が設けられていることを特徴とする請求項1～7に記載のガラスブロック。

【請求項9】 請求項1～8に記載のガラスブロックを準備する工程と；前記ガラスブロックを前記層表面が降雨の当たるように配置する工程と；前記ガラスブロックの表面層に含有される光触媒を光励起することにより、前記層の表面を親水性にする工程と；前記ガラスブロックを降雨にさらして、前記層の表面に付着する堆積物及び／又は汚染物を雨滴により洗い流させる工程；からなるガラスブロックのセルフクリーニング方法。

【請求項10】 請求項1～8に記載のガラスブロックを準備する工程と；前記ガラスブロックの表面層に含有される光触媒を光励起することにより、前記層の表面を親水性にする工程と；前記ガラスブロックを水で濯ぐ又は水拭きすることにより、前記層の表面に付着する堆積物及び／又は汚染物を表面から釈放させて水により洗い流す工程；からなるガラスブロックの清浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスブロック、

及びその清浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラスブロック建材は、水拭き程度では、手垢等による油脂汚れが容易には十分に洗浄されない。また、高層ビルに利用した場合には、清掃しないと汚れやすく、その清掃は高所作業であり、重労働であると同時に危険を伴う。

## 【0003】

【発明の解決すべき課題】本発明の目的は、降雨により自己清浄化（セルフクリーニング）される表面を有するガラスブロック、及びガラスブロックの清浄化方法を提供することにある。本発明の他の目的は、散水や水濯ぎ程度で簡単に清掃可能な表面を有するガラスブロック、及びその清浄化方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分との協調的な作用により、表面と前記表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。また、一旦部材表面が高度に親水化されたならば、部材を暗所に保持しても、表面の親水性はある程度の期間持続する。

【0005】本発明では、ガラスブロック基材の表面に、光触媒粒子を含有する表面層を備えたセルフクリーニング性ガラスブロックを提供する。光触媒を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈するので、ガラスブロックの表面が降雨にさらされた時に付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流されるのが可能となる。

【0006】本発明では、ガラスブロック基材の表面に、光触媒粒子を含有する表面層を備えた易清掃性ガラスブロックを提供する。光触媒を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈するので、ガラスブロックの表面を水で洗浄するのが容易になる。

【0007】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリカが含有されているようにする。シリカが含有されることにより、表面が水濡れ角0°に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由はシリカは構造

中に水を蓄えることができることと関係していると思われる。

【0008】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらに固体酸が含有されているようにする。固体酸が含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由は表面層に固体酸が含有されると、表面の極性が、光の有無にかかわらず大きな状態にあるために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。

【0009】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリコンが含有されているようにする。シリコンが含有されることにより、光触媒の光励起によって、シリコン中のシリコン原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明の具体的な構成について説明する。本発明におけるガラスブロックの表面には、図1又は図2に示すように、基材の表面に光触媒を含む層が形成されている。このような表面構造をとることで、ガラスブロックの表面は、光触媒の光励起に応じて高度に親水化されるのである。それにより、表面の親水性が親油性より強まる。それにより、ガラスブロックの表面が降雨にさらされた時に付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流されるようになる。さらに、ガラスブロックの表面を水で洗浄するのが容易になる。

【0011】図1においては、表面層が光触媒のみからなる場合には、光触媒は酸化物であることが好ましい。そうすることにより、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、親水性を呈しやすく、一様な水膜が形成できる。図2において、Mは金属元素を示す。従って、図2の場合、最表面は一般の無機酸化物からなる。この場合も、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、上記無機酸化物以外に表面層に混入する光触媒の光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、一様な水膜が形成できる。

【0012】本発明におけるガラスブロックは、例えば、無蓋の箱型のガラスを1対準備し、対向させて、 $400^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で接触部を融着して作製する。

【0013】光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したとき

に、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒の光励起に用いる光源としては、太陽光；街灯、常夜灯、室内照明、蛍光灯、メタルハライドランプ、ブラックライトランプ、キセノンランプ、水銀灯などが好適に利用できる。光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 $0.001\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上あればよいが、 $0.01\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上だと好ましく、 $0.1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上だとより好ましい。

【0014】光触媒を含有する表面層の膜厚は、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに、光触媒を含有する表面層の膜厚を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また、表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けても良い。

【0015】上記表面層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0016】上記表面層には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、脱臭浄化作用等が向上する。また、光触媒以外に固体酸を添加した場合には、白金族金属の添加により固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。上記表面層には、Moが添加されていてもよい。この場合も光触媒以外に固体酸を添加した場合には、固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。

【0017】基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラス（ソーダライムガラス、並板ガラス等）の場合には、基材と表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。

【0018】親水性とは、表面に水を滴下したときになじみやすい性質をいい、一般に水濡れ角が $90^{\circ}$ 未満の状態をいう。本発明における高度の親水性とは、表面に

水を滴下したときに非常になじみやすい性質をいい、より具体的には水濡れ角が $10^\circ$ 以下程度になる状態をいう。特に、セルフクリーニング性、水による易清掃性にはPCT/JP96/00734に開示したように、水濡れ角が $10^\circ$ 以下であると好ましく、 $5^\circ$ 以下ではより好ましい。

【0019】本発明における固体酸には、硫酸担持 $Al_2O_3$ 、硫酸担持 $TiO_2$ 、硫酸担持 $ZrO_2$ 、硫酸担持 $SnO_2$ 、硫酸担持 $Fe_2O_3$ 、硫酸担持 $SiO_2$ 、硫酸担持 $HfO_2$ 、 $TiO_2/WO_3$ 、 $WO_3/SnO_2$ 、 $WO_3/ZrO_2$ 、 $WO_3/Fe_2O_3$ 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 、 $TiO_2/SiO_2$ 、 $TiO_2/Al_2O_3$ 、 $TiO_2/ZrO_2$ 等が好適に利用できる。

【0020】次に、表面層の形成方法について説明する。まず、表面層が光触媒のみからなる場合の製法について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、大別して3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は電子ビーム蒸着法である。

#### (1) ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルを、基材表面に、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### (2) 有機チタネート法

チタンアルコキシド(テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等)、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤(塩酸、エチルアミン等)を添加し、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### (3) 電子ビーム蒸着法

酸化チタンのターゲットに電子ビームを照射することにより、基材表面に無定型酸化チタンの層を形成する。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

【0021】次に、表面層が光触媒とシリカからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を

例にとり説明する。この場合の方法は、例えば、以下の3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は4官能性シラン法である。

#### (1) ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルとの混合液を、基材表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### (2) 有機チタネート法

チタンアルコキシド(テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等)、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤(塩酸、エチルアミン等)とシリカゾルを添加し、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### (3) 4官能性シラン法

テトラアルコキシシラン(テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等)とアナターゼ型酸化チタンゾルとの混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、加熱等の方法でシラノールを脱水縮重合に付す。

【0022】次に、表面層が光触媒と固体酸からなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタン、固体酸が $TiO_2/WO_3$ の場合を例にとり説明する。この場合の方法は、タングステン酸のアンモニア溶解液とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、必要に応じて希釈液(水、エタノール等)で希釈した混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。他の方法は、電子ビーム蒸着や、チタンアルコキシド、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートの加水分解及び脱水縮重合により、無定型酸化チタンが結晶化し、かつ $TiO_2/WO_3$ 複合酸化物が生成する温度で熱処理する。

【0023】次に、表面層が光触媒とシリコンからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコン又はシリコンの前駆体からなる塗料とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、シリコンの前駆体を必要に応じて加水分解させた後、混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、加熱等の方法でシリコンの前駆体の加水分解物を脱水縮重合に付して、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリコンからなる表面層を形成する。形成された表面層は、紫外線を含む光の照射によりアナターゼ型酸化チタンが光励起されることにより、シリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されて、高度の親水性を呈する。ここでシリコンの前駆体には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリプロボキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリプロボキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジプロボキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジプロボキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジプロボキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びそれらの加水分解物、それらの混合物が好適に利用できる。

#### 【0024】

【実施例】10cm角のソーダライムガラス板の表面に電子ビーム蒸着法により無定型酸化チタンを被着し、その後500℃の温度で焼成することにより、無定型酸化チタンを結晶化させてアナターゼ型酸化チタンを生成させた。アナターゼ型酸化チタン被膜の膜厚は100nmであった。さらにその上に25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を、タングステン酸重量に換算して0.6μg/cm<sup>2</sup>を塗布後、500℃の温度で焼成した。次に、このガラス板を数日間暗所に放置した後、紫

外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#1試料を得た。比較のため、10cm角のソーダライムガラス板#2試料も準備した。まず、#1試料と#2試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#1試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を広がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化されていた。それに対し、#2試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面にややなじむものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は40°であった。

【0025】次に、#1試料の表面にオレイン酸を塗布し、試料表面を水平姿勢に保持しながら夫々の試料を水槽に満たした水の中に浸漬した。その結果、#1試料では、オレイン酸は丸くなり、軽くこすると表面から離脱した。

【0026】次に、疎水性カーボンブラック1重量部、親水性カーボンブラック1重量部からなる粉体混合物を1.05g/リッターの濃度で水に懸濁させたスラリーを調製した。45度に傾斜させた#1試料に上記スラリー150mlを流下させて15分間乾燥させ、次いで蒸留水150mlを流下させて15分間乾燥させ、このサイクルを25回反復した。試験前後の色差変化を、色差計（東京電色）を用いて計測した。色差は日本工業規格（JIS）H0201に従い、ΔE\*表示を用いた。その結果、#1試料の色差変化は0.6に止まった。

#### 【0029】

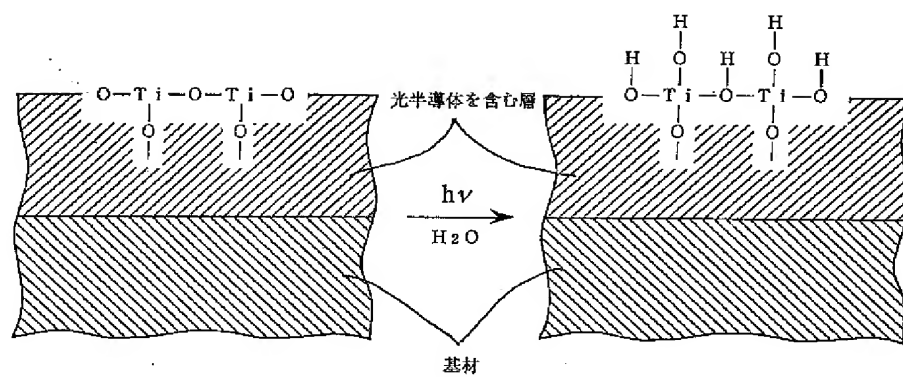
【発明の効果】本発明では、ガラスブロック基材の表面に、光触媒粒子を含有する表面層を備えるようにすることにより、ガラスブロック表面は、光触媒の光励起に応じて高度の親水性を呈し、降雨により自己清浄化（セルフクリーニング）され、或いは散水や水濯ぎや水拭き程度で清掃可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るガラスブロックの表面構造を示す図。

【図2】 本発明に係るガラスブロックの他の表面構造を示す図。

【図1】



【図2】

